

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-178901

(43)Date of publication of application : 11.07.1997

(51)Int.Cl.

G02B 1/04
C08G 77/04
G02B 3/00
G02B 6/00
G02B 6/00
G02B 6/12
G02B 6/18

(21)Application number : 07-339530

(71)Applicant : MIYATA SEIZO
TORI CHEM KENKYUSHO:KK

(22)Date of filing : 26.12.1995

(72)Inventor : MIYATA SEIZO
KISO KOICHI
MACHIDA HIDEAKI
YANA DENSHIN

(54) DISTRIBUTED REFRACTIVE INDEX OPTICAL MATERIAL AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a distributed refractive index optical material varying in refractive index by positions by subjecting a material having atom groups capable of inducing photobleaching to nonuniform photoirradiation.

SOLUTION: The material having the atom groups capable of inducing the photobleaching is molded to a shape of, for example, a fiber, rod, etc., according to the shape of a desired optical element. The material is thereafter irradiated (photobleaching) with UV rays or visible light so as to have the refractive index distribution of the desired optical element. The material having the atom groups capable of inducing the photobleaching is preferably plastics (resins, polymers) in terms of flexibility. More particularly, the polymers in which the atom groups capable of inducing the photobleaching exist at the main chain and/or side chains are preferable. The light source used for the photobleaching include a carbon arc lamp, high-pressure mercury lamp, etc., which emit light of a wavelength of 150 to 600nm.



特開平 9 - 1 7 8 9 0 1

43) 公開日 平成 9 年 1 9 9 7 7 月 1 1 日

特許庁 特許公告	識別記号	特許庁 特許公告	特許庁 特許公告	特許庁 特許公告
0000 1 14		0000 1 14		
0000 17 14	NCA	0000 17 14	NCA	
0000 3 00		0000 3 00		3
6 00	666	6 00	666	
	691		691	

審査請求 有 請求項の数 2 7 O L 全 1 3 頁 最終頁に続く

出願番号 特願平 7 - 3 3 9 5 3 3

出願人 5 9 5 0 3 3 9 0 3

宮田 清蔵

東京都保谷市下保谷 3 丁目 1 5 番 2 6 号

出願日 平成 7 年 1 1 9 9 5 1 2 月 2 6 日

出願人 5 9 1 0 0 6 0 0 3

株式会社トリケミカル研究所

山梨県北都留郡上野原町上野原 8 1 5 4 - 2 1 7

(12) 発明者 宮田 清蔵

東京都保谷市下保谷 3 丁目 1 5 番 2 6 号

(12) 発明者 木曾 幸一

山梨県北都留郡上野原町上野原 8 1 5 4 - 2 1 7 株式会社トリケミカル研究所内

(14) 代理人 弁理士 宇高 克己

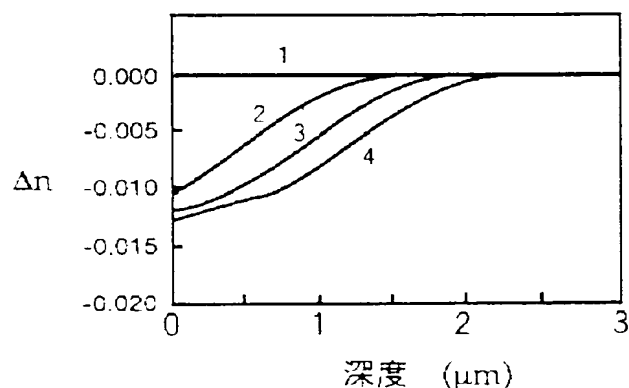
最終頁に続く

(64) 【発明の名称】屈折率分布型光学材料、及びその製造方法

(67) 【要約】

【課題】 屈折率分布型の光学材料を提供することを目指すとする。

【解決手段】 フォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料に対して光照射してなり、位置によって屈折率が異なる屈折率分布型光学材料。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 フォトフリーチンジを起こし得る原子団を有する材料に対して光照射してなり、位置によって屈折率が異なることを特徴とする屈折率分布型光学材料。

【請求項2】 フォトフリーチンジを起こし得る原子団を有する材料に対して光照射してなり、屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化してなることを特徴とする屈折率分布型光学材料。

【請求項3】 フォトフリーチンジを起こし得る原子団を有する材料に対して光照射してなり、屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ二次関数的に変化してなることを特徴とする屈折率分布型光学材料。

【請求項4】 フォトフリーチンジを起こし得る原子団を有する材料に対して光照射してなり、屈折率が段階的に変化してなることを特徴とする屈折率分布型光学材料。

【請求項5】 フォトフリーチンジを起こし得る原子団を有する材料がプラズマチックからなることを特徴とする請求項1～請求項4いずれかの屈折率分布型光学材料。

【請求項6】 フォトフリーチンジを起こし得る原子団を有する材料が、フォトフリーチンジを起こし得る化合物と重合性モノマとの反応・重合物からなることを特徴とする請求項1～請求項5いずれかの屈折率分布型光学材料。

【請求項7】 フォトフリーチンジを起こし得る原子団を有する材料が、フォトフリーチンジを起こし得る化合物と重合体との反応物からなることを特徴とする請求項1～請求項5いずれかの屈折率分布型光学材料。

【請求項8】 フォトフリーチンジを起こし得る原子団を有する材料が、フォトフリーチンジを起こし得る化合物と重合体との混合物からなることを特徴とする請求項1～請求項5いずれかの屈折率分布型光学材料。

【請求項9】 フォトフリーチンジを起こし得る原子団を有する材料が主鎖骨格にSiを持つシリコン系樹脂からなることを特徴とする請求項1～請求項8いずれかの屈折率分布型光学材料。

【請求項10】 フォトフリーチンジを起こし得る原子団は重合体の主鎖及び、又は側鎖にあることを特徴とする請求項1～請求項9いずれかの屈折率分布型光学材料。

【請求項11】 フォトフリーチンジを起こし得る化合物は、分子内でフォトフリーチンジが起きる構造を持つものであることを特徴とする請求項1～請求項9いずれかの屈折率分布型光学材料。

【請求項12】 フォトフリーチンジを起こし得る化合物は、光エネルギーを吸収して二重結合が切断され、環化が起き得る構造を持つものであることを特徴とする請求項1～請求項9いずれかの屈折率分布型光学材料。

【請求項13】 フォトフリーチンジを起こし得る化合物は、二重結合を持ち、更に前記二重結合が分子内で環

化し易い構造を有するものであることを特徴とする請求項1～請求項9いずれかの屈折率分布型光学材料。

【請求項14】 フォトフリーチンジを起こし得る化合物は、分子間でフォトフリーチンジが起きる構造を持つものであることを特徴とする請求項1～請求項9いずれかの屈折率分布型光学材料。

【請求項15】 フォトフリーチンジを起こし得る化合物は、芳香族アルキレート、ヒドロ芳香族炭化水素系化合物、ジシクロペンタン、カルセ、酸誘導体、シクロオキシエー誘導体、シクロオキシエー系化合物、高共役ドコゼン系化合物、無色のアジ系化合物、アゾラセン及びその誘導体、アルデヒド類、ケトン類の群の中から選ばれた少なくとも一つ以上であることを特徴とする請求項1～請求項9いずれかの屈折率分布型光学材料。

【請求項16】 重合性モノマは、二重結合又は三重結合を有するものであることを特徴とする請求項6の屈折率分布型光学材料。

【請求項17】 フォトフリーチンジを起こし得る原子団を有する材料に対して不均一的に光照射することを特徴とする屈折率分布型光学材料の製造方法。

【請求項18】 フォトフリーチンジを起こし得る原子団を有する材料に対して不均一的に光照射することを特徴とする屈折率が段階的に変化してなる屈折率分布型光学材料の製造方法。

【請求項19】 フォトフリーチンジを起こし得る化合物と重合性モノマとを反応させ、主鎖及び、又は側鎖にフォトフリーチンジを起こし得る原子団を有する材料を得、この後、不均一的に光照射することを特徴とする屈折率が段階的に変化してなる屈折率分布型光学材料の製造方法。

【請求項20】 フォトフリーチンジを起こし得る原子団を有する材料に対して不均一的に光照射することを特徴とする屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化してなる屈折率分布型光学材料の製造方法。

【請求項21】 フォトフリーチンジを起こし得る化合物と重合性モノマとを反応させ、主鎖及び、又は側鎖にフォトフリーチンジを起こし得る原子団を有する材料を得、この後、不均一的に光照射することを特徴とする屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化してなる屈折率分布型光学材料の製造方法。

【請求項22】 フォトフリーチンジを起こし得る化合物を重合体に付加させ、主鎖及び、又は側鎖にフォトフリーチンジを起こし得る原子団を有する材料を得、この後、不均一的に光照射することを特徴とする屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化してなる屈折率分布型光学材料の製造方法。

【請求項23】 フォトフリーチンジを起こし得る化合物と重合体とを混合し、この後、不均一的に光照射することを特徴とする屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化してなる屈折率分布型光学材料の製造

10

20

30

40

50

方法。

【請求項 14】 光ファイバーケーブルを屈折し得る曲線骨格に光ファイバーを保持する光学樹脂に、不均一に光照射することを特徴とする屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化してなる屈折率分布型光学材料の製造方法。

【請求項 15】 波長が、 λ_1 から λ_2 までの光を照射することを特徴とする請求項 17～請求項 24 のいずれかの屈折率分布型光学材料の製造方法。

【請求項 16】 λ_1 から λ_2 までの光の強度の光を照射することを特徴とする請求項 17～請求項 24 のいずれかの屈折率分布型光学材料の製造方法。

【請求項 17】 光照射される材料は、 $25 \sim 55^\circ\text{C}$ から $55 \sim 65^\circ\text{C}$ (ガラス転移温度) に保たれていることを特徴とする請求項 17～請求項 24 のいずれかの屈折率分布型光学材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えば光ファイバ、複写機、ファクシミリ、LED プリンタ、OJD 等に使用される等倍型、拡大型、縮小型読み取りレンズ、波長選択透過板、視野選択フィルム、特に次世代各種液晶ディスプレイに使われるマイクロレンズアレイ、ホログラム、あるいはコンタクトレンズや眼鏡用レンズ、光収束あるいは分散型レンズ等に用いられる光学材料に関する。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】 近年、超高速で大容量の情報を伝達する光通信の重要性は極めて大きい。日本においては、光ファイバが、既に、北海道から九州まで敷設されている。しかし、これが拡張され、各家庭までネットワーク化されるためには、各種の問題がある。

【0003】 例えば、これまでの石英ガラス製の光ファイバには、次のような問題がある。先ず、石英ガラス製の光ファイバは脆く、折れ易い。又、直径が数 μm 程度のものしか作れていない。この為、光ファイバを接続したり、分岐が必要である。しかし、接続や分岐を多く必要とすると、その作業は大変である。ところで、石英ガラスに代わる光ファイバの材料としてプラスチックが提案されている。このプラスチック製の光ファイバは大口径のものを作れることから、接続や分岐の作業は容易で

$$n = n_0 \sqrt{1 - \alpha \cdot r^2}$$

但し、 n = 光ファイバの中心部より半径 r 離れた位置での屈折率

n_0 = 光ファイバの中心部での屈折率

α = 光ファイバの屈折率分布定数

前記式 (1) と式 (2) との対比からある通り、これまでの G I 型光ファイバは脆れたものとは言えない。

【0004】 又、屈折率が異なる二種類以上のポリマを混合することにより得た屈折率分布型材料は、屈折率

ある。かつ、透明性もある。このようなことから、近年、その研究が盛んに行われている。

【0005】 これまで開発されて来たステップ・インデックス (S I) 型光ファイバを図 1 に示す。この S I 型光ファイバはコア 3 とクラッド 8 とになる。コア 3 の屈折率はクラッド 8 の屈折率よりも大きい。しかし、S I 型光ファイバはポリマ種を混じり出さないため、大容量の情報を超高速で伝達することが出来ない。

【0006】 これを克服するものとして、グレイ・ステップ・インデックス (G I) 型光ファイバが提案された。すなわち、この G I 型光ファイバは、図 18 に示される如く、ファイバの半径方向に沿って連続した屈折率分布を有する。例えば、特開昭 62-25708 号公報では、屈折率及び反応性の異なる二種類以上のポリマを、及び光重合開始剤を容器に入れ、光重合させることによって、図 18 に示される屈折率分布型の材料を得ている。特開平 1-25602 号公報では、光反応性の活性基を有する重合体 A と、この重合体 A より屈折率の低い化合物 B の拡散溶液とを用い、重合体 A の外面からその内部に化合物 B を拡散させ、外面部から中心部にかけて化合物 B の濃度が次第に減少した濃度分布を有する材料を得る。その後、光反応性の活性基と化合物 B とを反応させ、化合物 B を固定し、図 18 に示される屈折率分布型の材料を得ている。その他にも、特開昭 62-25940 号公報、特開平 3-19231 号公報、W O 93/19593 国際公開特許公報、特開平 5-69931 号公報、W O 94/04949 国際公開特許公報なども知られている。いずれも、二種類以上のポリマ（又はモノマ）をブレンドしたり、分散させたりして、図 18 に示される屈折率分布型の材料を得ている。

【0007】 尚、G I 型光ファイバをアレイ化し、レンズの長さ、物体面との距離を調整して正立等倍像を作ることができる。そして、マイクロレンズや光ファイバによるアレイ化した長尺状のレンズについては、特開昭 62-25708 号公報、特開平 6-59981 号公報、特開平 3-17410 号公報などに記載がある。ところで、屈折率分布型の材料（光ファイバ）は、式 (1) で表される屈折率分布曲線を有するものが理想的と置かれて

【0008】

$$(1)$$

分布にゆらぎが認められ多い。かつ、透明性が低下する。更には、光散乱も起こり易い。しかも、連続製造が難しい為、長いものが得られ難い。又、ファイバの径が細いものでは、明るさが不足する。逆に、ファイバの径が大きいと、多数本のファイバを並べてアレイ化したもので得られる画像は、画像の重なり具合が不均一となる。この結果、鮮明な画像が得られない。

【0009】 この為、ガラス製の液晶ディスプレイ、

の利用は難しい。従って、本発明は、屈折率分布型光学材料を提供することを目的とする。又、マイクロレンズで、大口径、かつ、長いものを得ることが出来る光学材料を提供することを目的とする。又、マイクロレンズで、マイクロレンズ、板、その他どのような形態のものにも適用可能な光学材料を提供することを目的とする。

【0010】例えば、光ファイバ、マイクロレンズ、光回路素子、液晶ディスプレイ、光IC、レーザプリンタ、ビームサイラ等の光学素子、その他コンタクトレンズや眼鏡用レンズとして利用できる光学材料を提供

【0011】

【課題を解決するための手段】前記本発明の目的は、フォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料に対して光照射してなり、位置によって屈折率が異なることを特徴とする屈折率分布型光学材料によって達成される。特に、フォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料に対して光照射してなり、屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化してなることを特徴とする屈折率分布型光学材料によって達成される。

【0012】或いは、フォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料に対して光照射してなり、屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ二次関数的に変化してなることを特徴とする屈折率分布型光学材料によって達成される。或いは、フォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料に対して光照射してなり、屈折率が段階的に変化してなることを特徴とする屈折率分布型光学材料によって達成される。

【0013】尚、上記のフォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料は、プレキニブルな点から、プラスチック（樹脂、重合体）が好ましい。特に、フォトブリーチングを起こし得る原子団が主鎖及び、又は側鎖にある重合体が好ましい。例えば、フォトブリーチングを起こし得る化合物Aと重合性モノマBとの反応・重合物からなるプラスチック、フォトブリーチングを起こし得る化合物Aと重合体との混合物からなるプラスチックが挙げられる。更には、主鎖骨格に芳香族を持つ、芳香系樹脂も挙げられる。

【0014】ところで、フォトブリーチングを起こし得る化合物Aは、分子内でフォトブリーチングが起きる構造を持つもの、分子間でフォトブリーチングが起きる構造を持つものに分けられる。例えば、光エネルギーを吸収して電子が分子内（原子団内）移動し、二重結合が切断され、環化が起き得る構造を持つ。或いは、二重結合を持ち、更に前記に二重結合が分子内（原子団内）で環化し得る構造を有する。このような化合物としては、例えば芳香族アクリレート、ヒト芳香族炭化水素系化合物、シクロロヘキサン、カルボン酸誘導体、カルボキサ

ジヒド誘導体、シクロオレフィン系化合物、高共役トロロロ系化合物、無色のアゾ系化合物、アントラセン及びその誘導体、アルデヒド類、ケトン類等が挙げられる。

【0015】前記化合物Aと反応する重合性モノマBは、二重結合又は三重結合を有する。このような化合物としては、例えばビニル系化合物、アクリル系化合物、メタクリル系化合物等が挙げられる。その他にも、p-フェニレンジエチニルベンゼン、p-ジエチニルベンゼン、3,3'-ビスフェニル-p-フェニレンジエニル、1,4-ビストリフェニル-クロベンジエニル等の多フェニル置換ポリフェニレン、或いはポリフェニレンエーテル化合物をDiels-Alder反応により得た透明な耐高温性重合体を用いることも出来る。

【0016】又、前記本発明の目的は、フォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料に対して不均一的に光照射することを特徴とする屈折率分布型光学材料の製造方法によって達成される。又、フォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料に対して不均一的に光照射することを特徴とする屈折率が段階的に変化してなる屈折率分布型光学材料の製造方法によって達成される。特に、フォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料に対して、屈折率が段階的に変化（減少または増加、あるいはパルス状）するよう光照射することを特徴とする屈折率分布型光学材料の製造方法によって達成される。

【0017】又、フォトブリーチングを起こし得る化合物と重合性モノマとを反応させ、主鎖及び、又は側鎖にフォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料を得、この後、不均一的に光照射することを特徴とする屈折率が段階的に変化してなる屈折率分布型光学材料の製造方法によって達成される。特に、フォトブリーチングを起こし得る化合物と重合性モノマとを反応させ、主鎖及び、又は側鎖にフォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料を得、この後、屈折率が段階的に変化（減少または増加、あるいはパルス状）するよう光照射することを特徴とする屈折率分布型光学材料の製造方法によって達成される。

【0018】又、フォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料に対して不均一的に光照射することを特徴とする屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化してなる屈折率分布型光学材料の製造方法によって達成される。特に、フォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料に対して、屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化（減少または増加、するよう光照射することを特徴とする屈折率分布型光学材料の製造方法によって達成される。

【0019】又、フォトブリーチングを起こし得る化合物と重合性モノマとを反応させ、主鎖及び、又は側鎖にフォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料を

得、この後、不均一的に光照射することを特徴とする屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化してなる屈折率分布型光学材料の製造方法によって達成される。特に、フォトリソグラフィを起こし得る化合物と重合性モノマーを反応させ、主鎖及び/又は側鎖にフォトリソグラフィを起こし得る原子団を有する材料を得、この後、屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化（減りまたは増加）するよう光照射することを特徴とする屈折率分布型光学材料の製造方法によって達成される。

【0020】又、フォトリソグラフィを起こし得る化合物を重合体に付加させ、主鎖及び/又は側鎖にフォトリソグラフィを起こし得る原子団を有する材料を得、この後、不均一的に光照射することを特徴とする屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化してなる屈折率分布型光学材料の製造方法によって達成される。特に、フォトリソグラフィを起こし得る化合物を重合体に付加させ、主鎖及び/又は側鎖にフォトリソグラフィを起こし得る原子団を有する材料を得、この後、屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化（減りまたは増加）するよう光照射することを特徴とする屈折率分布型光学材料の製造方法によって達成される。

【0021】又、フォトリソグラフィを起こし得る化合物と重合体とを混合し、この後、不均一的に光照射することを特徴とする屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化してなる屈折率分布型光学材料の製造方法によって達成される。特に、フォトリソグラフィを起こし得る化合物と重合体とを混合し、この後、屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化（減りまたは増加）するよう光照射することを特徴とする屈折率分布型光学材料の製造方法によって達成される。

【0022】又、フォトリソグラフィを起こし得る主鎖骨格にS₁を持つシリコン系樹脂に、不均一的に光照射することを特徴とする屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化してなる屈折率分布型光学材料の製造方法によって達成される。特に、フォトリソグラフィを起こし得る主鎖骨格にS₁を持つシリコン系樹脂に、屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化（減りまたは増加）するよう光照射することを特徴とする屈折率分布型光学材料の製造方法によって達成される。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明の屈折率分布型光学材料は、フォトリソグラフィを起こし得る原子団を有する材料に対して光照射してなり、位置によって屈折率が異なることを特徴とする。特に、フォトリソグラフィを起こし得る原子団を有する材料に対して光照射してなり、屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化（減りまたは増加）してなることを特徴とする。或いは、フォトリソグラフィを起こし得る原子団を有する材

料に対して光照射してなり、屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化（減りまたは増加）してなることを特徴とする。若しくは、フォトリソグラフィを起こし得る原子団を有する材料に対して光照射してなり、屈折率が局部的に変化（減りまたは増加、あるいは増加）してなることを特徴とする。

【0024】尚、フォトリソグラフィを起こし得る原子団を有する材料はガラスチップである。特に、フォトリソグラフィを起こし得る原子団が主鎖及び/又は側鎖にある重合体である。例えば、フォトリソグラフィを起こし得る化合物Aと重合性モノマーBとの反応、重合物からなるガラスチップ、フォトリソグラフィを起こし得る化合物Aと重合体Bとの反応物からなるガラスチップ、フォトリソグラフィを起こし得る化合物Aと重合体Bとの混合系からなるガラスチップが挙げられる。更には、主鎖骨格にS₁を持つシリコン系樹脂も挙げられる。

【0025】フォトリソグラフィを起こし得る化合物Aは、分子内でフォトリソグラフィが起きる構造を持つもの、分子間でフォトリソグラフィが起きる構造を持つものに分けられる。例えば、光エネルギーを吸収して電子が分子内（原子団内）移動し、二重結合が切断され、環化が起き得る構造を持つ。あるいは、二重結合を持ち、更に前記二重結合が分子内（原子団内）で環化し易い構造を有する。このような化合物としては、例えば芳香族アルキレート（例えば、1, 2, 4-トリメチルベンゼン、1, 2, 4-メチルベンゼン）、ヒドロ芳香族化合物（例えば、1, 2-ジヒドロベンゾピラン、2-ヒドロキシ誘導体、4, 6-ジフェニル-2-ヒドロキシ誘導体、3-ヒドロキシフタル酸無水物、ヒドロキシマロン）、マロニル誘導体及びその誘導体、ビニルコハペタ）、カルボキシル誘導体（例えば、1, 2, 3, 4-ジカルボキシル、1, 3-ジカルボキシル誘導体、2-カルボキシ-5-系化合物（例えば、1, 2-ジカルボキシル、1, 5-ジカルボキシル、1, 6-ジカルボキシル、1, 4-ジカルボキシル、1, 3, 5-トリカルボキシル、1, 3, 4, 5-テトラカルボキシル、1, 2, 3, 4, 5-ペンタカルボキシル、1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサカルボキシル、1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサカルボキシル誘導体）、高共役カルボキシル系化合物（例えば、1, 4-ジカルボキシル）、無色のカルボキシル系化合物（例えば、1, 4-ジアリール、カルボン酸（例えば、アセトフェン、4-カルボキシフェニル）、カルボン酸誘導体（例えば、4-カルボキシフェニル）等がある。

【0026】化合物Aと反応する重合性モノマーBは、二重結合又は三重結合を有する。このような化合物としては、例えばビニル系化合物（例えば、スチレン、塩化スチレン、酢酸ビニル、メタクリル、メタクリル酸ビニル、安息香酸ビニル、ヒドロキシマロン、塩化ビニル、アクリル系化合物（例えば、アクリル酸、アクリル

10

20

30

40

50

ル酸ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸アタラクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ヒドロキシアルキル、アクリル酸ヘーフホルポロアルキル、シクロセチル、テトラ（メタ）アクリレート、メタクリル系化合物（例えば、メタクリル酸アタラクチル、メタクリル酸ヒドロキシアルキル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ヘーフホルポロアルキル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸アタラクチル、メタクリル酸デシル、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、4-メチルシクロヘキシルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、1-フェニルエチルメタクリレート、1-フェニルシクロヘキシルメタクリレート、シシルメタクリレート）等が挙げられる。

【0027】その他にも、 α -フェニルビニルエチルシレン、 α -エチルビニルシレン、3,3'-オキシジ（ α -フェニルビニル）ヒス、4,5-トリフェニルシクロペンタシエン等の多フェニル置換ポリフェニレン、或いはポリフェニレンエーテル化合物をD1とエーテルD2と反応により得た透明な耐高温性重合体を用いることも出来る。

【0028】又、本発明の屈折率分布型光学材料の製造方法は、フォトリソングを起こし得る原子団を有する材料に対して不均一的に光照射することを特徴とする。特に、フォトリソングを起こし得る原子団を有する材料に対して、屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化（減少または増加）するよう光照射することを特徴とする。あるいは、フォトリソングを起こし得る原子団を有する材料に対して、屈折率が段階的に変化（減少または増加、あるいはパルス状）するよう光照射することを特徴とする。特に、フォトリソングを起こし得る化合物と重合性モノアを反応させ、主鎖及び/又は側鎖にフォトリソングを起こし得る原子団を有する材料を得、この後、屈折率が段階的に変化（減少または増加、あるいはパルス状）するよう光照射することを特徴とする。

【0029】又、フォトリソングを起こし得る化合物と重合性モノアを反応させ、主鎖及び/又は側鎖にフォトリソングを起こし得る原子団を有する材料を得、この後、不均一的に光照射することを特徴とする。特に、フォトリソングを起こし得る化合物と重合性モノアを反応させ、主鎖及び/又は側鎖にフォトリソングを起こし得る原子団を有する材料を得、この後、屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化（減少または増加）するよう光照射することを特徴とする。

【0030】又、フォトリソングを起こし得る化合物を重合体に付加させ、主鎖及び/又は側鎖にフォトリソングを起こし得る原子団を有する材料を得、この

後、不均一的に光照射することを特徴とする。特に、フォトリソングを起こし得る化合物を重合体に付加させ、主鎖及び/又は側鎖にフォトリソングを起こし得る原子団を有する材料を得、この後、屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化（減少または増加）するよう光照射することを特徴とする。

【0031】又、フォトリソングを起こし得る化合物と重合体とを混合し、この後、不均一的に光照射することを特徴とする。特に、フォトリソングを起こし得る化合物と重合体とを混合し、この後、屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化（減少または増加）するよう光照射することを特徴とする。又、フォトリソングを起こし得る主鎖骨格にS1を持つシリコン系樹脂に、不均一的に光照射することを特徴とする。特に、フォトリソングを起こし得る主鎖骨格にS1を持つシリコン系樹脂に、屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化（減少または増加）するよう光照射することを特徴とする。

【0032】尚、本発明において、材料を、予め、所望の形状にしてから光照射（フォトリソング）しても良い。あるいは、材料を光照射（フォトリソング）してから所望の形状にしても良い。例えば、紫外線または可視光を照射（フォトリソング）により、屈折率が中心位置から外側に向かって減少してなる光学材料を得た後、これを延伸して光ファイバを得ることが出来る。あるいは、ファイバ状のものを得た後、紫外線または可視光を照射（フォトリソング）して、光ファイバを得るようにしても良い。

【0033】又、フィルム状のものを得た後、紫外線または可視光を照射（フォトリソング）して、マイクロレンズアレイを得ることが出来る。又、円板状、板状、或いは各種成形物に合った形状のものを得、そして位置によって照射時間や光強度を連続的（又は、不連続的）に変化させて照射（フォトリソング）し、目的に合った近眼、老眼、或いは遠近両用コンタクトレンズや眼鏡用レンズ、或いは光集束、光分散プラズマレンズを得ることが出来る。

【0034】要するに、フォトリソングを起こし得る原子団を有する材料を、目的とする光学素子の形状に応じて、例えばファイバ状、円板状、棒状、円板状、レンズ形状、板状、マイクロレンズ形状に成形した後、目的とする光学素子の屈折率分布を有するように紫外線または可視光を照射（フォトリソング）する。これによって、目的とする光学素子が得られる。あるいは、フォトリソングを起こし得る原子団を有する材料を、目的とする光学素子の屈折率分布を有するように紫外線または可視光を照射（フォトリソング）した後、目的とする光学素子の形状に成形する。これによっても、目的とする光学素子が得られる。

【0035】本発明は、屈折率の制御に、量子化学的現

10

20

30

40

50

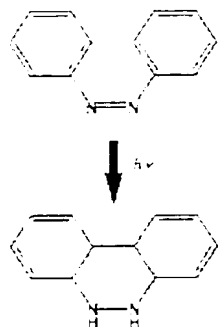
11

象に基づくフォトブリーチングを利用した点に特徴がある。フォトブリーチングは、色素に紫外線や可視光を照射することにより生じる褪色現象として知られている。

例えば、

【0036】

【化1】



$$\frac{d(\lambda, \lambda_0, z, t)}{dz}$$

$$= -\alpha(\lambda, \lambda_0, T, t) \cdot I(\lambda, \lambda_0, z, t) \quad (2)$$

$$\frac{d(\lambda, \lambda_0, z, t)}{dt} = -\alpha(\lambda, \lambda_0, T, t) \cdot I(\lambda, \lambda_0, z, t) \quad (3)$$

$\alpha(\lambda, \lambda_0, z, t)$ は1成分の吸収係数

$\kappa(\lambda, \lambda_0, T, t, F)$ は1成分の屈折率及び新しい吸収スペクトル

λ_0 はブリーチング波長

T はブリーチング温度

t はブリーチング時間

z は物質の表面からの光線の入射深度

F はカス(例えば酸素など)流量

$I(\lambda, \lambda_0, z, t)$ はブリーチング照射光強度

【0040】従って、物質の吸収係数は、ブリーチング時間、温度、照射光強度、波長などの関数となる。従って、ブリーチング条件を変えることにより物質の吸光度を制御できる。一方、屈折率変化と吸収係数は式

$$\frac{d(\lambda, \lambda_0, z, t)}{dt} = -\alpha(\lambda, \lambda_0, T, t) \cdot I(\lambda, \lambda_0, z, t) \quad (4)$$

から吸収係数の変化量

$\Delta\alpha$ は α を除くことを意味する

【0042】従って、フォトブリーチングを起こすことにより、吸収係数 α 及び λ_{max} 等の変化と連動して屈折率 κ は小さくなる。よって、ブリーチング条件(照射光の波長や強度、照射時間、照射位置、温度...)を選択することにより屈折率 κ に変化させる屈折率 κ を得ること

12

【0037】の光化学反応から判る通り、発色団 $-\text{N}=\text{N}-$ の二重結合が切れ、フェニル基の π を貰うと共に、環化し、発色の機能を失う。そして、一般的に、共役結合を有する化合物に光照射すると、ある電子が光エネルギーを吸収して遷移(例えば、 $\pi \rightarrow \pi^*$)が起きる。場合によっては、電子の移動に伴って分子内で光化学反応が起きる。そして、二重結合が減少すると、最大吸収波長 λ_{max} は短波長側にシフトし、かつ、吸光も弱くなる。

10 【0038】すなわち、フォトブリーチングが起きると、図1に示される如く、吸光最大波長 λ_{max} は短波長側にシフトし、かつ、吸光も弱くなる。このフォトブリーチングに伴う物質の吸収係数は次の式(2)や式(3)で示すように変化する。

【0039】

【数1】

(4)の関係を持っている。

【0041】

【数2】

とが可能である。すなわち、屈折率が中心位置から外側に向かって二次関数的に減少(式(1)を満足)する光学材料を得ることが出来る。

【0043】ところで、均一に重合したポリマーを回転させながら紫外線(又は、可視光)を照射し、その後、延

伸によってファイバ化することにより光ファイバが得られる。従って、極めて簡単に光ファイバが得られる。又、相分離が起きることもないので、光散乱が生じない、透明度が向上などの利点がある。又、重合した後、精製することにより、重合開始剤やモノ成分及び未反応モノなどを除去することも出来る。従って、光学的品質及び力学的強度の向上が図れる。更には、押出機、紫外線照射装置、延伸機を用いることにより、特にこれらが結合された装置を用いることにより長い屈折率分布型光ファイバを簡単に作製できる。

【0044】フォトリソグラフィに用いる光源としては、150～600nmの波長の光を発する炭素アーク灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、低圧水銀灯、ケミカルランプ、キセノンランプ、レーザー光などが挙げられる。

【0045】

【実施例1】フォトリソグラフィ条件と屈折率との関係を把握することは大事である。そのため、次の予備実験を行った。先ず、PMMAを合成した。そして、20g (1.99, 8mmφ)のPMMAをテトラヒドロフラン(THF)に溶かした。次いで、5g (3.3, 8mmφ)の無水酢酸を均一に混ぜた。この混合溶液を用いて、キャスト法により100μm厚のサンプル(薄膜)を作製した。

【0046】そして、図2に示す光照射(フォトリソグラフィ)装置を用いて、前記サンプルに光を照射した。照射時のサンプル温度は50℃、100℃である。照射光の波長は90, 33μm, 90, 43μm, 90, 53μmである。光源の出力は70mW/cm²である。照射時間は400秒、800秒、1200秒である。尚、図2中、1は光源、2, 6はミラー、3, 4はレンズ、5はコイル、7はサンプル、8は台である。

【0047】この光照射したサンプル7について屈折率を調べたので、図3～図8(縦軸は屈折率の差Δn、横軸は表面からの深さ)に示す。図3は、照射時のサンプル温度が50℃、波長90, 33μmの場合の屈折率分布を示す。図3中、1は照射時間が0秒、2は照射時間が400秒、3は照射時間が800秒、4は照射時間が1200秒である。

【0048】図4は、照射時のサンプル温度が100℃、波長90, 33μmの場合の屈折率分布を示す。図4中、1は照射時間が0秒、2は照射時間が400秒、3は照射時間が800秒、4は照射時間が1200秒である。図5は、照射時のサンプル温度が50℃、波長90, 43μmの場合の屈折率分布を示す。図5中、1は照射時間が0秒、2は照射時間が400秒、3は照射時間が800秒、4は照射時間が1200秒である。

【0049】図6は、照射時のサンプル温度が100℃、波長90, 43μmの場合の屈折率分布を示す。図6中、1は照射時間が0秒、2は照射時間が400

秒、3は照射時間が800秒、4は照射時間が1200秒である。図7は、照射時のサンプル温度が50℃、波長90, 53μmの場合の屈折率分布を示す。図7中、1は照射時間が0秒、2は照射時間が400秒、3は照射時間が800秒、4は照射時間が1200秒である。

【0050】図8は、照射時のサンプル温度が100℃、波長90, 53μmの場合の屈折率分布を示す。図8中、1は照射時間が0秒、2は照射時間が400秒、3は照射時間が800秒、4は照射時間が1200秒である。図3～図8から次のことが判る。

(1) いずれの場合でも、サンプルの正面(表面、光の入射面)からサンプルの裏面に向かって、屈折率が連続に変化している。そして、サンプルの表面(深さ0)では屈折率が最小である。又、同様の分析によれば、屈折率分布のプロファイルは式(1)に近似したものである。

(2) 照射光の波長が短いほど、屈折率の変化が大きい。逆に、照射光の波長が長くなるほど、屈折率の変化が小さい。

(3) 照射時の温度が高いほど、フォトリソグラフィの進行が速い。温度が低いと、フォトリソグラフィの進行は遅い。

(4) 屈折率の変化と照射時間とは一次式の関係ではないが、照射時間が長くなるほど屈折率の変化が大きくなる。

【0051】従って、本発明では、光照射を施す条件は次のようにすることが好ましい。温度は高い程、フォトリソグラフィの進行が速い。しかし、ガラス転移温度T_gを大きく越えた高すぎる温度では、材料の物理的特性の低下が考えられるから、T_g+5.8℃≦T<T_g+5.5℃とする。照射光の波長は90, 2μm～90, 4μmのものとした。もっと短波長の光を用いると、フォトリソグラフィの進行が速くなる。しかし、その場合、多くの結合が切断される為、ガラスのダメージが大きくなる。従って、90, 2μm以上の波長のものを用いることが好ましい。

【0052】照射光の強度を高くするとフォトリソグラフィの進行が速い。例えば、照射光の強度を10倍にすると、同じ深さまでのフォトリソグラフィ所要時間は10分の1までに短縮できる。しかし、余りにも高いエネルギーの場合、多くの結合が切断される。かつ、余計な光反応(例えば、分解、脱離など)が起ることも見られる。従って、5～700mW/cm²程度の光源が望ましい。

【0053】尚、本実施例で示した如く、フォトリソグラフィを起こし得る原子団(基)は化学的に固定(結合)されていなくても良い。しかし、化学的に固定されていない場合には、性能の長期安定性に問題が考えられる。従って、実施例3～実施例4では、フォトリソグラフィを起こし得る原子団(基)をポリマーの主鎖や側鎖に

持させるようにした。

【0064】

【実施例6】ヒドロキシ16、0gと123、8mmolの1,2-ビスベンゾ12、6gと123、8mmolの、アクリル酸カポラ13、8gと127、2mmolとを溶剤の4口フラスコに入れて攪拌しながら、メタクリル酸カポラ13、8gと127、2mmolとを添加した。そして、一晩攪拌した後、抽出し、ガラス板精製した。

【0065】得たビスベンゾマラとメタクリル酸マラとを重合開始剤A18gと0.6mmolとを封管用アンブレに入れ、そして24時間かけて重合させた。得られたロッドを取り出し、両端をカットした。このロッドを図2の光照射（フォトリソグ）装置に装着した。そして、ロッドを回転数100rpmで回転させながら、波長が250nmの光をロッドの側面から照射した。尚、光源の強さは700mW/cm²である。又、光源は150nm〜250nmの波長の光を発する高圧水銀灯であるが、フィルタにより300nmの波長の光のみが照射される。照射時の温度は100℃である。

【0066】この光照射されたロッドを円筒型加熱室内にセットし、間接加熱を行いながら熱延伸により直径0、8mmの光ファイバを得た。この光ファイバは透明であった。得られた光ファイバの屈折率分布を図9に示す。この屈折率分布を最小自乗法により調べた結果、式（1）に近似するものであった。

【0067】尚、光照射量は軸芯（中心）からの距離rが同じであれば同じである。そして、表面（側面）から中心部に向けての光照射量は順に小さくなり、フォトリソグによる屈折率の変化が小さく、中心側ほど屈折率が高い。尚、透明なプラスチックロッドを熱延伸によりファイバ状にしてから、光照射しても良い。しかし、大きな径のロッドを光照射した後、延伸してファイバ状にする方が製造の効率から有利である。

【0068】

【実施例8】実施例2と同じようにして3-ヒドロキシフタル酸無水物を軸芯にもちMMA系のポリマを得た。ヒドロキシフタル酸無水物とMMAとの割合は20：100（重量比）である。このポリマを再沈によって精製した。

【0069】次に、この精製ポリマを7日々に溶かし、キャスト法で厚さ1、5mm、直径10mmの円形板を得た。そして、図10の装置に装着し、波長が250nmの紫外光を照射した。尚、図10中、1は光源、12、13はレンズ、14は絞り機構、15はフィルタ、16はサンプル、17はモータである。光源11の強さは700mW/cm²である。照射時の温度は90℃である。絞り機構14を1mm、1mmと速く開いたところ、中心部と周辺部との屈折率差は約0、115であった。

【0070】このものは近視用のコンタクトとして使える。

又、この材料の中心部を削ったところ更に強い凹レンズとなった。そして、従来のコンタクトより厚みを薄く出来た。すなわち、中心部から周辺部への照射時間の減少に伴い、フォトリソグの進行速度が相対的に変わるから、屈折率分布が生じる。尚、厚み方向に均一な屈折率にする必要がある為、照射光の強度を強くした。

【0061】尚、屈折率分布の程度は絞り機構14の開口速度を調整することで制御できる。又、絞り機構14の代わりに光散乱板を用いても良い。

【0062】

【実施例4】図10の絞り機構14の代わりに、例えば黒い風船24を徐々に張る事でいく装置（図11）を用いた。風船24の張るみ速度は吹き込むガス流量により制御される。ガス流量はマスフローコントローラ25を使って0.0CM³/5.0/0.0CM³の範囲内で自由に調整できる。

【0063】このようにしてサンプル16にフォトリソグを起こさせると、中心部から周辺部に向かって照射時間は次第に長くなるので、中心部の屈折率が高く、周辺部の屈折率が低くなる。従って、得られたものは凸レンズとなる。この場合、周辺部を削ることにより、薄型で、焦点距離が短い凸レンズを作製できる。

【0064】実施例2で合成したポリマを用い、ガラス基板にキャスト法で膜厚0、3mm、直径3、5mmの膜を作製した。次に、これを図11の装置にセットし、波長が250nmの紫外光を照射した。尚、光源の強さは700mW/cm²である。照射時の温度は90℃である。風船24の張るみ速度を制御するガスの流量は300.0CM³である。得られたサンプル16の中心部と周辺部との屈折率差は約0、014であり、凸レンズである。

【0065】

【実施例5】図11の装置の代わりに、図12に示す如く、滑塊26を移動可能に設けた照射装置を用いても同様な凸レンズが得られる。すなわち、滑塊26を、図12中、左右方向に移動させることによって、サンプル16の、図12中、上下方向における位置によって照射量が変わり、これによって屈折率分布型の凸レンズが得られる。

【0066】又、図10や図14に示す如く的光照射装置を用いれば、対応した屈折率分布を有するものが得られる。尚、27は光散乱板である。又、図10に示す如く、照射光を絞り、これを相対的に速くすることによって、屈折率が円環状に変化した屈折率分布型光学材料を得ることが出来る。又、図16に示す装置を用いれば、屈折率が同心円状に変化（半径方向において）、またに変化した屈折率分布型光学材料を得ることが出来る。

【0067】

【発明の効果】透明性が高い屈折率分布型の光学材料が

17

簡単に得られる。特に、接続が容易な大口径で、高密度通信に対応できる屈折率分布型プラスチック光ファイバが簡単に得られる。又、次世代液晶ディスプレイに使われるマイクロレンズが簡単に得られる。又、複写機、レーザープリンタやファクシミリなどに利用される次世代の読み取りレンズが簡単に得られる。又、近眼、老眼、遠近両用レンズ(眼鏡用のレンズやコンタクトレンズ)、或いは光集束、光発散プラスチックレンズが簡単に得られる。

【図面の簡単な説明】

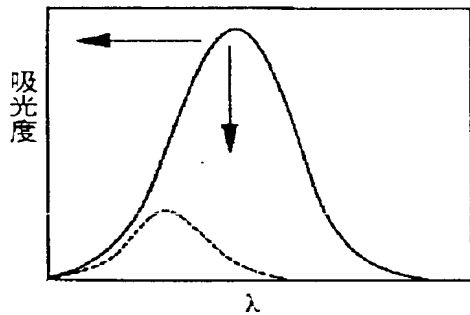
【図 1】 光照射(フォトリソング)によるUVスペクトルの変化を示すグラフ

【図 2】 光照射(フォトリソング)装置

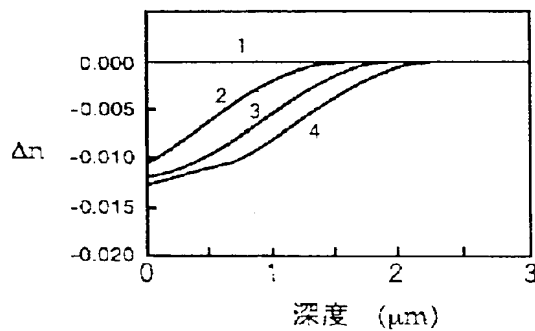
【図 3】 屈折率分布を示すグラフ

【図 4】 屈折率分布を示すグラフ

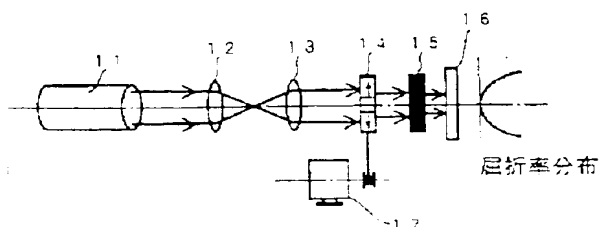
【図 1】



【図 3】



【図 10】



18

【図 5】 屈折率分布を示すグラフ

【図 6】 屈折率分布を示すグラフ

【図 7】 屈折率分布を示すグラフ

【図 8】 屈折率分布を示すグラフ

【図 9】 屈折率分布を示すグラフ

【図 10】 光照射(フォトリソング)装置

【図 11】 光照射(フォトリソング)装置

【図 12】 光照射(フォトリソング)装置

【図 13】 光照射(フォトリソング)装置

10 【図 14】 光照射(フォトリソング)装置

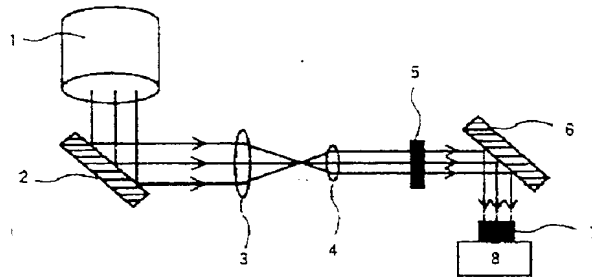
【図 15】 光照射(フォトリソング)装置

【図 16】 光照射(フォトリソング)装置

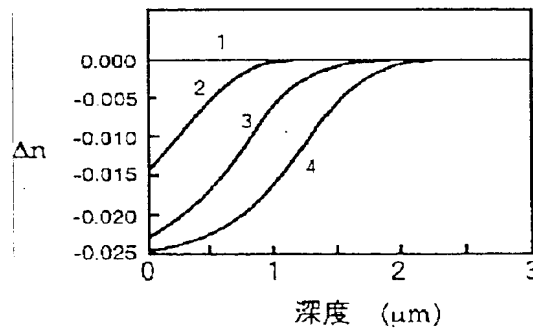
【図 17】 光ファイバの説明図

【図 18】 光ファイバの説明図

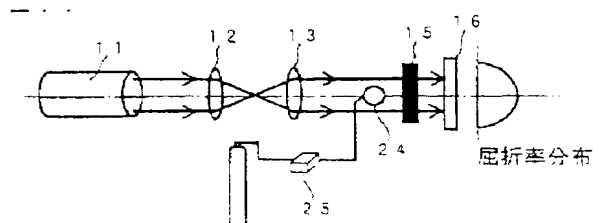
【図 2】



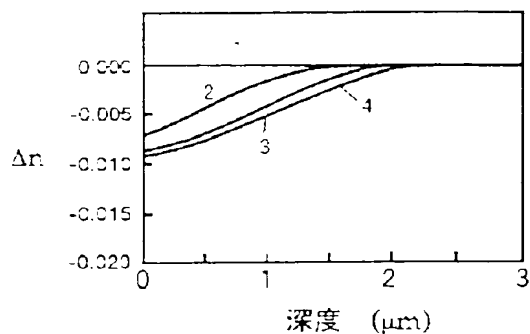
【図 4】



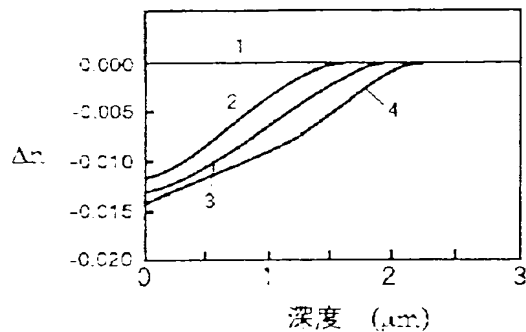
【図 11】



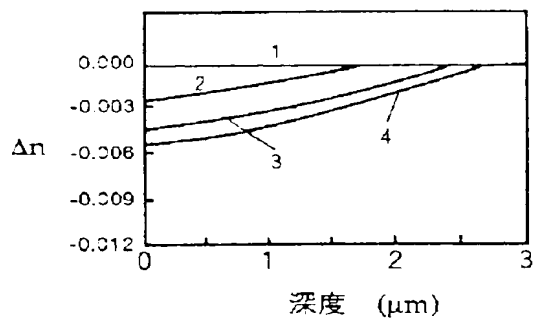
【図5】



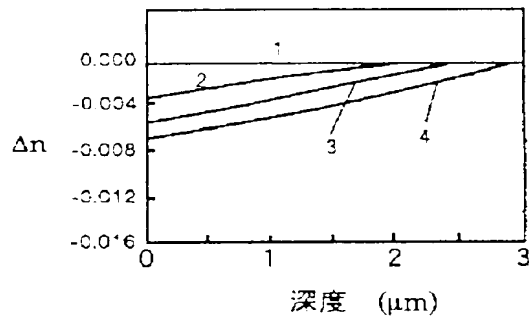
【図6】



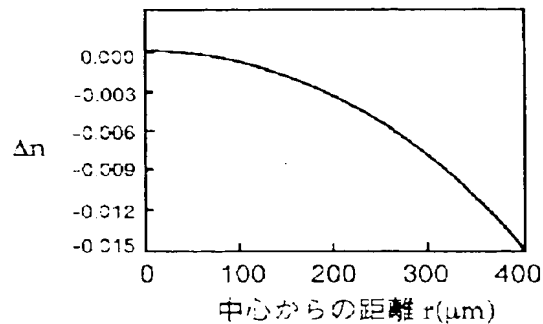
【図7】



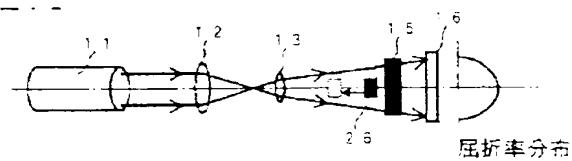
【図8】



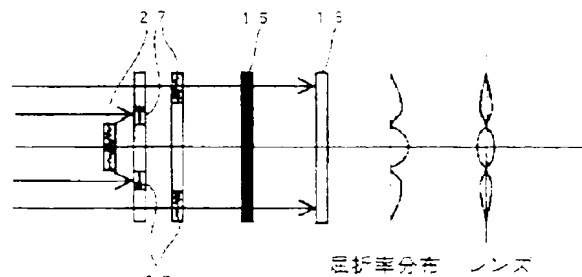
【図9】



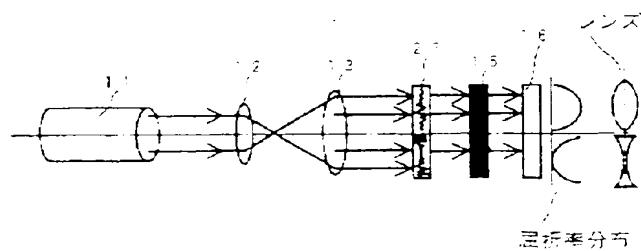
【図12】



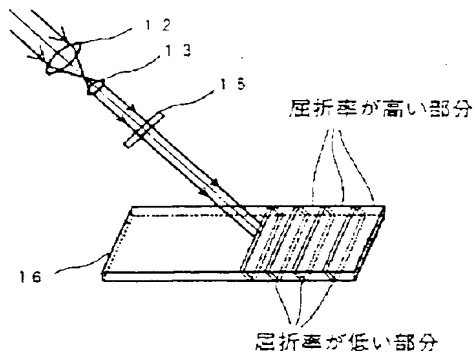
【図14】



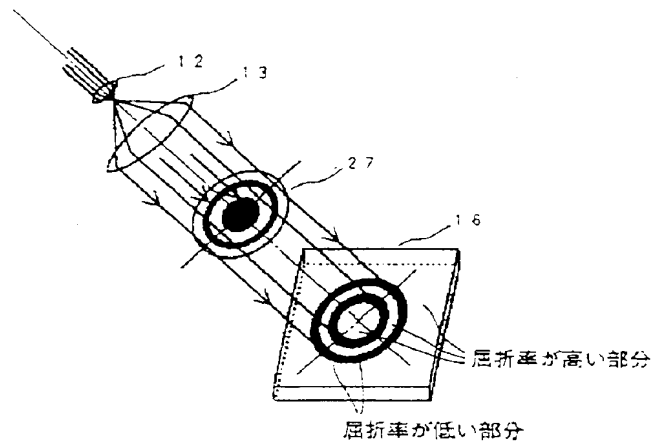
【図13】



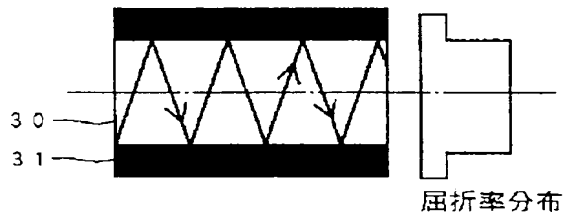
【図 1 5】



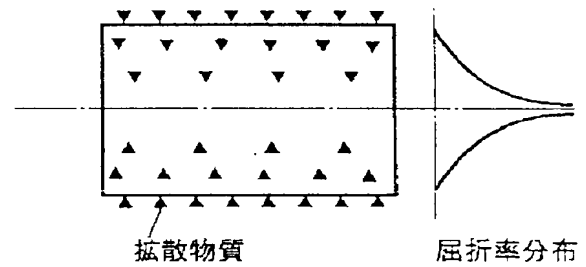
【図 1 6】



【図 1 7】



【図 1 8】



【手続補正書】

【提出日】平成 7 年 1 2 月 2 7 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 3 9

【補正方法】変更

【補正内容】

【0 0 3 9】

【数 1】

$$\frac{\partial \alpha(\lambda_s, z, t)}{\partial z} = - \sum_{i=1}^N \alpha_i(\lambda_s, z, t) \alpha(\lambda_s, z, t) \quad (2)$$

$$\frac{\partial \alpha_i(\lambda_s, z, t)}{\partial t} = -k_i(\lambda_s, \lambda_s, T, t, P) \alpha_i(\lambda_s, z, t) \alpha(\lambda_s, z, t) c_i \quad (3)$$

$\alpha(\lambda_s, z, t)$ は i 成分の吸収係数

$k_i(\lambda_s, \lambda_s, T, t, P)$ は i 成分の量子収率及び新しい吸収スペクトル

λ_s はブリーチング波長

T はブリーチング温度

t はブリーチング時間

z は物質の表面からの光線の入射深度

P はガス(例えば酸素など)濃度

$I(\lambda_s, z, t)$ はブリーチング照射光強度

【手続補正 2】

【補正内容】

【補正対象書類名】明細書

【0041】

【補正対象項目名】0041

【数 2】

【補正方法】変更

$$\Delta \alpha(\lambda_s, z, t) = \frac{c}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\Delta \alpha(\lambda, z, t)}{\lambda_s^2 - \lambda^2} d\lambda \quad (4)$$

$\Delta \alpha$ は吸収係数の変化量

P は $\lambda_s = \lambda$ を除くことを意味する

フロントページの続き

(51)Int. Cl.

識別記号

国内整理番号

F 1

技術表示箇所

6/10

6/18

6/18

6/12

X

(72)発明者 町田 廣明

山梨県北都留郡上野原町上野原 5-1-54-

2-17 株式会社トリケミカル研究所内

(73)発明者 安 傳信

山梨県北都留郡上野原町上野原 5-1-54-

2-17 株式会社トリケミカル研究所内

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that proper record-keeping is essential for the transparency and accountability of the organization. The document then outlines the specific procedures for recording transactions, including the use of standardized forms and the requirement for double-checking entries.

Next, the document addresses the issue of budgeting and financial planning. It states that a well-defined budget is crucial for the organization's long-term success and for ensuring that resources are allocated effectively. The document provides guidelines for developing a budget, including the need to consider both current and future needs, and to regularly review and update the budget as circumstances change.

The third section of the document focuses on the management of assets and liabilities. It discusses the importance of identifying and valuing all assets and liabilities, and of ensuring that they are properly maintained and protected. The document also outlines the procedures for recording and reporting on assets and liabilities, and for conducting regular audits to ensure the accuracy of the records.

Finally, the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that proper record-keeping is essential for the transparency and accountability of the organization. The document then outlines the specific procedures for recording transactions, including the use of standardized forms and the requirement for double-checking entries.